Ueber die Kondensation des α-Phenyl-α-Methylpyridins mit Aldehyden.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Dienstag, den 11. März 1902, mittags 12¼ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Ernst Thorausch
Assistent am chemischen Institut der Universität.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Martin Heidrich**
Herr cand. phil. **Willy Arendt.**

Breslau,
Buchdruckerei H. Fleischmann.
1902.

Meinen Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1900/1901, im Sommersemester 1901 und Wintersemester 1901/1902 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für das mir stets bewiesene Wohlwollen, Interesse und Vertrauen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Privatdozenten

Dr. M. Scholtz

danke ich aufs beste für die Anregung und bereitwillige Unterstützung bei Ausführung der nachstehenden Arbeit; sowie Herrn

Dr. E. Dehnel

für seine mir jederzeit liebenswürdig gegebenen Ratschläge.

Zu den reaktionsfähigsten Körpern der organischen Chemie sind die Aldehyde zu rechnen, und zwar besitzen dieselben eine besondere Wichtigkeit für die Synthese ringförmig geschlossener Kohlenstoffverbindungen.

Ihrer allgemeinen Konstitution $R - C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix}$ nach nehmen die Aldehyde eine Zwischenstellung zwischen primären Alkoholen und Säuren ein, welche beiden Körperklassen man auch demgemäss leicht aus ihnen durch Reduktion resp. Oxydation erhalten kann. Umgekehrt lassen sich die Aldehyde wieder durch Oxydation von primären Alkoholen oder durch Reduktion von Säuren gewinnen.

Bemerkenswert ist ihre Oxydierbarkeit durch die Oxyde und Salze der Edelmetalle, da die letzteren hierbei als Metallspiegel abgeschieden werden, eine Eigenschaft, welche auch technische Verwertung gefunden hat. Die Aldehyde wirken hierbei als kräftige Reduktionsmittel.

Das an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundene Sauerstoffatom ist es, welches die grosse Reaktionsfähigkeit der Aldehyde bedingt. Auf der leichten Lösung dieser Doppelbindung beruht eine grosse Anzahl von Additionsreaktionen, die häufig von einer unmittelbaren Wasserabspaltuug begleitet sind.

So wirkt nascierender Wasserstoff auf die Aldehyde unter Bildung primärer Alkohole.

Mit Wasser vereinigen sich die Aldehyde in der Regel nicht, doch nimmt man an, dass die koncentrierte wässrige Lösung des Formaldehyds ausser dem flüchtigen CH_2O noch

das Hydrat $CH_2\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$, d. h. das hypothetische Methylenglycol enthält. Hingegen findet die Vereinigung leicht bei polyhalogensubstituierten Aldehyden statt, die man durch die Einwirkung der Halogene auf Aldehyde erhält. Die hierbei gebildeten Hydrate, z. B. Chloralhydrat, besitzen ein gewisses Interesse, insofern die beiden Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, während sonst in solchen Fällen stets Wasserabspaltung erfolgt. Die Existenz dieser Hydrate wird dadurch bedingt, dass das Alkoholradikal des Aldehydes mehrere negative Atome enthält. Doch ist die Neigung Wasser abzuspalten bei ihnen so gross, dass sie nicht wie zweiwertige Alkohole, sondern wie die Aldehyde selbst reagieren.

Aehnlich wie Wasser verhalten sich auch die Alkohole, indem sie sich additionell auch nur mit polyhalogensubstituierten Aldehyden verbinden z. B.

$$C\cdot Cl_3CH\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\OH\end{smallmatrix}$$

Chloralalkoholat.

Die gewöhnlichen Aldehyde hingegen setzen sich bei 100° mit den Alkoholen unter Wasseraustritt um zu den sog. Acetalen:

$$CH_3\cdot CHO + 2C_2H_5OH =$$
$$CH_3\cdot CH\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{smallmatrix} + H_2O$$

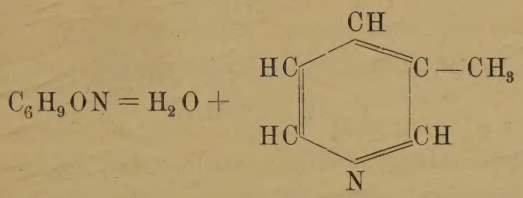
Acetal oder Aethylidendiäthyläther.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich die Aldehyde zu krystallinischen Verbindungen, z. B.

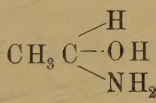
$$CH_3CHO + SO_3HNa = CH_3CH\begin{smallmatrix}OH\\SO_3Na\end{smallmatrix}$$

Dieselben sind aufzufassen als Salze von Oxysulfosäuren. Da aus diesen Verbindungen die Aldehyde wieder leicht durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden können, so eignen sie sich besonders zur Reinigung der Aldehyde und zu ihrer Abscheidung aus Gemengen.

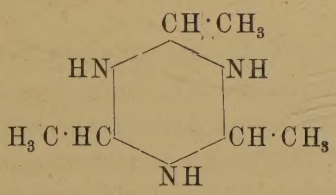
Von den zahlreichen Reaktionen, welche die Aldehyde einzugehen vermögen, sei besonders erwähnt ihre Vereinigung mit Ammoniak zu den sog. Aldehydammoniaken. Diese Eigenschaft ist für die Synthese stickstoffhaltiger Kohlenstoffringe von besonderer Bedeutung, da sich dieselbe auch auf substituierte Ammoniake erstreckt. So zeigte z. B. Baeyer[1]), dass durch Erhitzen von Acroleïnammoniak ein Picolin entsteht:



Während man nun früher dem Aldehydammoniak die Formel zuschrieb:



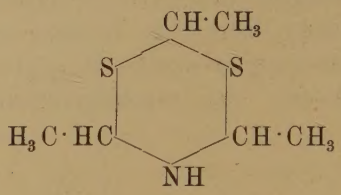
hat in jüngster Zeit Delépine[2]) gezeigt, dass derselbe aufzufassen ist als das Hydrat einer neuen Base, des Aethylidenimins von der Formel C_2H_5N. Weniger genau durch die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen als durch die Untersuchung des Pikrates schreibt Delépine der Base die dreifache Molekulargrösse zu $(C_2H_5N)_3$ und nimmt eine ringförmige Konstitution an,



[1]) Ann. 154, 284.

[2]) Compt. rend. 125, 951—954.

da bei der Behandlung der alkoholischen Lösung der Base mit Schwefelwasserstoff in theorethischer Menge Thialdin[1]) entsteht.



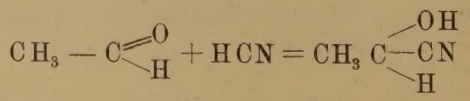
Dem Aldehydammoniak kommt darnach die Formel zu:

$$(C_2H_5N)_3 \cdot 3H_2O.$$

Delépine gelangt zu dieser Annahme, da Aldehydammoniak 2 bis 3 Tage im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt, in Aethylidenimin übergeht. Schon rein äusserlich ist auch eine Veränderung wahrzunehmen, indem die ursprünglichen Krystalle sich in glänzend weisse verwandeln.

Mit Hydroxylamin liefern die Adehyde unter Wasserabspaltung die sog. Aldoxime, mit Hydrazinen vereinigen sie sich zu den „Hydrazonen."

Wichtig für den Aufbau organischer Verbindungen ist das Verhalten der Aldehyde gegen Blausäure, mit welcher sie sich zu Oxycyaniden oder Cyanhydrinen, den Nitrilen von α-Oxysäuren, vereinigen:



Acetaldehyd Acetaldehydcyanhydrin, oder α-Milchsäurenitril.

Solche Nitrile lassen sich durch verseifende Mittel in Säuren überführen, die ein Atom Kohlenstoff mehr enthalten als der angewandte Aldehyd. So kann man von Verbindungen mit n leicht zu solchen mit n + 1 Kohlenstoffatomen gelangen.

---

[1]) Compt. rend. 128, 107.

Auch Salze der Blausäure können sich mit Aldehyden verbinden. So erhielt Ljubavin[1]) durch Behandeln von Acethaldehyd mit Cyanammonium das Alanin, $CH_3 - CH(NH_2) - COOH$, welches mit salpetriger Säure in Milchsäure $CH_3 - CH(OH) - COOH$ übergeht, und durch Einwirken von Valeraldehy, $C_4H_9 \cdot CHO$ auf Cyanammonium das Leucin $CH_3 - (CH_2)_3 - CH(NH_2) - CO \cdot OH$, das mit salpetriger Säure Oxyvaleriansäure, $CH_3 - (CH_2)_3 - CH(OH) - COOH$ ergiebt.

Auch die Fähigkeit sich zu polymerisieren zeichnet die Aldehyde aus; ihre wichtigste Eigenschaft für die Synthese organischer Körper ist jedoch ihr Kondensationsvermögen.

Unter Kondensation versteht man nach Ladenburg[2]) eine Reaktion, „bei welcher zwei oder mehrere gleiche oder chemisch ähnliche Moleküle zuweilen unter Austritt einfacher Moleküle, wie Wasserstoff, Wasser, Ammoniak etc. sich zu einem neuen Molekül vereinigen."

Bei der Kondensation von Aldehyden speziell unterscheidet man zwischen „Aldolkondensation" und „Aldehydkondensation."

Die erstere Bezeichnung rührt von Wurtz[3]) her, der durch Behandlung von Acetaldehyd mit wässriger Salzsäure einen Körper von der Zusammensetzung

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$$

erhielt, den er „Aldol" nannte.

$$CH_3 - C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + CH_3 - C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} = CH_3 - \overset{\overset{OH}{\diagup}}{CH} - CH_2 - C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$$

Man kann diese Aldolkondensation dadurch erklären, dass man eine intermediäre Hydratbildung des Aldehyds annimmt, und dass alsdann die eine Hydroxylgruppe des Hydrates mit einem Wasserstoffatom der CH_3-Gruppe eines

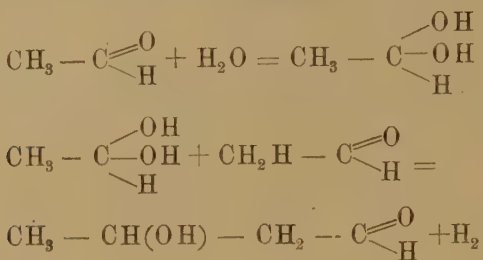
---

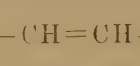
[1]) Ber. 14, 2686.

[2]) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie III, 48.

[3]) Jahresber. 1872, 448. — Ber. 5, 326, 434, 538 — Ber. 6, 676.

unveränderten Aldehydmoleküls als Wasser austritt und die beiden Reste sich an einander anlagern:



Das Aldol spaltet sehr leicht ein Molekühl Wasser ab und geht in Crotonaldehyd über: 

Diese Bildung einer ungesättigten Verbindung tritt sogar gewöhnlich ein, wenn nicht die von Wurtz[1]) angegebenen Bedingungen eingehalten werden. Sie kann erklärt werden, indem das Sauerstoffatom eines Aldehydmoleküls mit zwei Wasserstoffatomen eines zweiten Aldehydmoleküls als Wasser austritt und sich die Reste zu einer ungesättigten Verbindung aneinanderlagern.

Diese Kondensation wird als Aldehydkondensation bezeichnet.

Da die Wasserabspaltung oft sehr leicht erfolgt, zumal bei Anwendung wasserentziehender Mittel, wie Chlorzink Aluminiumchlorid etc., so erscheint die Aldehydkondensation häufig als eine selbständige Reaktion, ist aber stets nur die zweite Phase der Aldolkondensation.

Diese beiden Arten der Kondensation vermögen nun die Aldehyde mit den verschiedensten organischen Körperklassen einzugehen, und mehrere der wichtigsten Synthesen beruhen auf dieser Reaktionsfähigkeit.

---

[1]) Ber. 14, 2069.

Es seien hier noch erwähnt:

die Chinolinsynthese nach Graebe-Straup[1]) durch Erhitzen von Anilin mit Glycerin und konzentrierter Schwefelsäure auf 140° unter Zusatz von Nitrobenzol als Oxydationsmittel. Es entsteht hierbei wahrscheinlich aus dem Glycerin Acroleïn, das mit Anilin Acroleïnanilin bildet. Durch Abspaltung von 2 Atomen Wasserstoff wird derselbe zu Chinolin oxydiert:

$$C_6H_4\begin{cases}H\\NH_2\end{cases} + OCH - CH = CH_2$$

$$= H_2O + C_6H_4\begin{cases}H\\N = CH - CH = CH_2\end{cases}$$

$$= H_2 + C_6H_4\overline{\begin{vmatrix}N = CH - CH = CH\end{vmatrix}}$$

Die Chinolinsynthese nach Doebner, v. Miller[2]). Paraldehyd und rauchende Salzsäure wirken auf Anilin unter Bildung von α-Methylchinolin ein, wobei als Zwischenglied aus Aldehyd und Salzsäure gebildeter Crotonaldehyd angenommen wird:

$$C_6H_4\begin{cases}H\\NH_2\end{cases} + O = CH - CH = CH - CH_3$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CH = CH - C - CH_3\\N\end{cases}$$

Pyridinsynthese von Hantzsch[3]).

Beim Erwärmen von Acetessigester und Aldehydammoniak entsteht der Dihydrocollidindicarbonsäureester

$$2\,CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2R + CH_3\cdot COH + NH_3$$

$$= 3H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO_2R\cdot C - CH - C\cdot CO_2R \\ \| \qquad\quad \| \\ H_3C\cdot C - NH - C\cdot CH_3. \end{array}$$

---

[1]) Ber. 14, 1002.

[2]) Ber. 16, 2464.

[3]) Annalen 215, 1.

Dieser verliert beim Behandeln mit salpetriger Säure die beiden Wasserstoffatome der CH- und NH-Gruppe und bildet Collidincarbonsäureester, aus welchem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung Collidin entsteht.

Etwas eingehender möchte ich an dieser Stelle noch die Kondensation von Aldehyden mit Chinolin- und Pyridinbasen behandeln. Von den ersteren geben nur α- und γ-Methylderivate Reaktionsprodukte, von den letzteren sind nur die reaktionsfähig, welche eine Alkylpruppe in α-Stellung enthalten, so dass man daher auch umgekehrt aus der Existenz eines Kondensationsproduktes mit einem Aldehyd einen Schluss auf die Konstitution des Pyridinderivates ziehen kann.

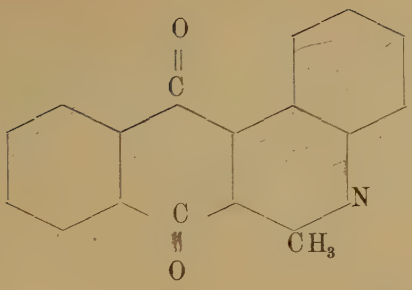
Die Kondensation findet bei diesen Basen dadurch statt, dass sich ein Wasserstoffatom der Alkylgruppe an den Sauerstoff des Aldehyds anlagert und eventuell Wasser austritt, wobei alsdann eine ungesättigte Verbindung entsteht.

Dass nur alkylierte Derivate zu solchen Umsetzungen befähigt sind, und dass nur die Wasserstoffatome der Seitenketten, nicht aber die des Kernes an der Reaktion Anteil haben, ist durch die Untersuchungen von Traub[1]), Jacobsen und Reimer[2]) festgestellt worden.

Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit rohem Theerchinolin erhielten die letzteren beiden einen Körper, den sie „Chinolingelb“ nannten, und von dem sie nachwiesen, dass er mit dem von Traub gefundenen Chinophtalon identisch sei. Sie zeigten ferner, dass dieser Farbstoff nur aus dem im rohen Theerchinolin enthaltenen Chinaldin entstehe, indem zwei Wasserstoffatome des Pyridinkernes durch das zweiwertige Radikal „Phtalyl“ ersetzt werden.

---

[1]) Ber. 16, 297, 878.
[2]) Ber. 16, 513, 2607.



Substitution im Pyridinring nahmen sie an, da sie auch aus Pyridin eine ganz analoge Verbindung, das „Pyrophtalon“ erhalten hatten. Als sie aber erkannten, dass auch das Pyrophtalon nur aus dem beigemengten Picolin entsteht, da reines Pyridin diesen Körper nicht giebt, so wurde die Formel dahin abgeändert, dass die Anlagerung in der Seitenkette erfolgt:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}O + CH_3 - C_9H_6N$$

$$= H_2O + C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}CH - C_9H_6N.$$

Der neueren Formel für das Phenol-Phtalein[1]) entsprechend muss diese Formel noch insofern berichtigt werden, als nicht das Anhydridsauerstoffatom, sondern das einer CO-Gruppe zur Wasserbildung dient.

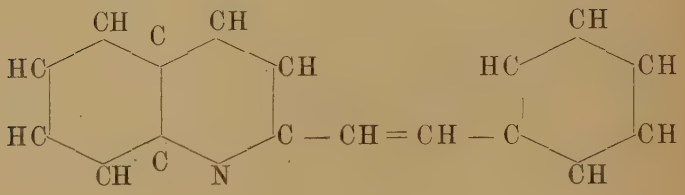
$$\begin{matrix}- CO \\ \diagdown O \\ - C = C_{10}H_7N\end{matrix}$$ Chinophtalon

$$\begin{matrix}- CO \\ \diagdown O \\ - C = (C_6H_4OH)_2\end{matrix}$$ Phenol-Phtaleïn.

---

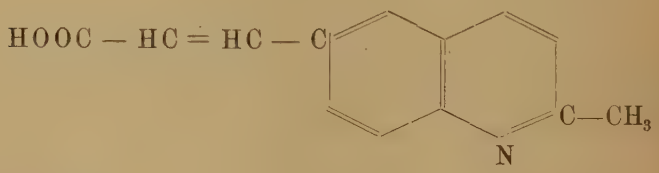
[1]) Annalen, 202, 36.

In ähnlicher Weise wirken auch andere sauerstoffhaltige Körper. So erhielten Jacobsen und Reimer[1]) im Anschluss an ihre Arbeit über Chinophtalon aus Benzaldehyd und Chinaldin das Benzyliden-Chinaldin. Da die Reaktion analog wie bei Phtalsäureanhydrid verläuft, so schreiben sie diesem Körper folgende Konstitution zu:



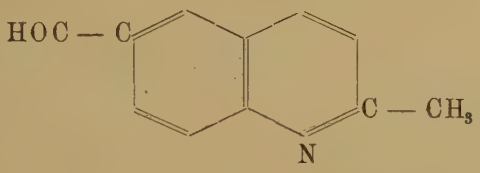
Wallach und Wuesten[2]) zeigten, dass das Benzylidenchinaldin, zu welchem auch sie auf anderem Wege gelangt waren, in Schwefelkohlenstofflösung leicht ein Molekül Brom addiert, woraus sie auf eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen schlossen, welche Ansicht auch die Konstitutionsformel zum Ausdruck bringt.

v. Miller und Kinkelin[3]) untersuchten die Einwirkung von p-Chinaldinaldehyd auf Chinaldin. Zur Darstellung des Aldehyds behandelten sie p-Amidozimmtsäure mit Paraldehyd und konzentrierter Salzsäure wodurch sie die p-Chinaldinacrylsäure erhielten,

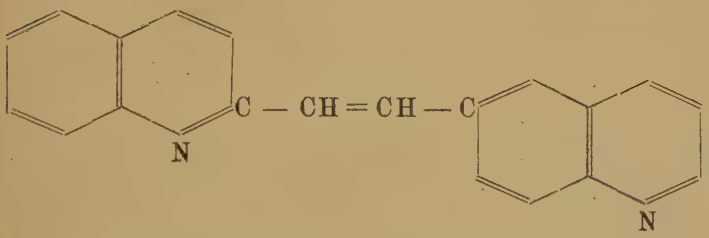


[1]) Ber. 16, 2606.
[2]) Ber. 16, 2007.
[3]) Ber. 18, 3234.

welche durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol in den schön krystallisierenden p-Chinaldinaldehyd übergeführt wird.

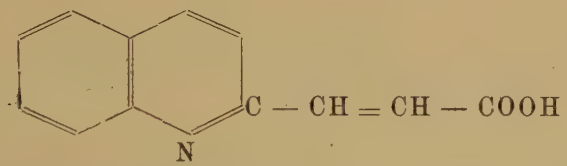


Dieser lässt sich mit Chinaldin kondensieren zu einem gelben Farbstoff von folgender Konstitution:



In derselben Weise wurde von Eckhardt[1]) der m-Chinaldinaldehyd dargestellt und mit Chinaldin kondensiert.

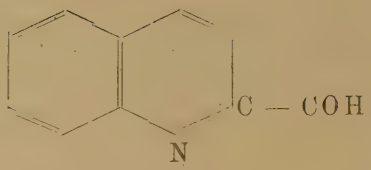
v. Miller und Spady[2]) erhielten durch Erhitzen von Chinaldin mit Chloralhydrat und Verseifen mit kohlensaurem Kali die Chinolin (Py)-α-Acrylsäure:



Diese giebt analog der Arbeit von Miller und Kinkelin mit Kaliumpermanganat und bei Gegenwart von Benzol den krystallisierten Chinolin-(Py)-α-Aldehyd.

---

[1]) Ber. 22, 271.
[2]) Ber. 18, 3402.



Es zeigte sich bei diesen Untersuchungen, dass das durch die Einwirkung von Chinaldin auf Chloralhydrat entstandene Chlorprodukt, das Trichlor-Aethyliden-Chinaldin, ein Molekül Wasser zu viel enthält, welches jedoch nicht ohne Zersetzung des Körpers ausgetrieben werden konnte. Spätere Untersuchungen haben erwiesen, dass auch hier zunächst wieder ein aldolartiger Körper entsteht, aus welchem durch Abspalten von Wasser das eigentliche Kondensationsprodukt gebildet wird.

Auch bei den übrigen mit Chinaldin und Aldehyden vorgenommenen Kondensationen wurde dieses Verhalten teilweise beobachtet.

So erhielt Brunner[1]) mit Isobutyraldehyd eine hydroxylierte Base.

Eisele[2]) bekam mit Paraldehyd das α-Allylchinolin:

$$C_9H_6N\cdot CH_3 + CH_3\cdot COH = C_9H_6N\cdot CH = CH\cdot CH_3 + H_2O$$

neben einer aldolartigen Verbindung:

$$C_9H_6N\cdot CH_2 - CH(OH)CH_3.$$

Ebenso Bulach[3]) mit p-Nitrobenzaldehyd.

Spreck[4]) bekam mit Furfurol eine ungesättigte Base.

Methner[5]) behandelte in Anlehnung an Ladenburgs Arbeiten in der Pyridinreihe Chinaldin mit Formaldehyd und Wasser

[1]) Ber. 30, 2041.
[2]) Ber. 20, 2043.
[3]) Ber. 20, 2046; 22, 285.
[4]) Ber. 20, 2044.
[5]) Ber. 27, 2689.

und erhielt das Chinaldylalkin und daraus des α-Vinyl-Chinolin.

Wie das Chinaldin verhält sich auch das Lepidin bei der Kondensation mit Aldehyden.

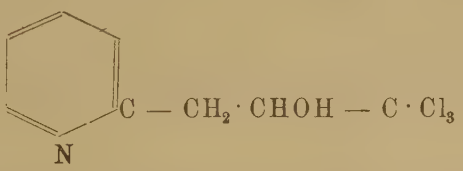
Es wurden hierbei angewandt von Doebner und v. Miller[1]) Benzaldehyd, von v. Miller und Spady[2]) das Chloral und von Heymann und Königs[3]) o- und p-Oxy- und m-Nitrobenzaldehyd.

Schliesslich kondensierte nach Seitz[4]) β-Naphto-Chinaldin, ein höheres Analoge des Chinaldins, mit Chloral und erhielt einen aldolartigen Körper.

Pyridinbasen

vereinigen sich schwieriger mit Aldehyden. Die Reaktion tritt gewöhnlich erst bei starkem Erhitzen unter Druck ein, und die Ausbeuten sind häufig sehr schlecht.

Auf α-Picolin liessen Einhorn und Liebrecht[5]), analog der Arbeit von Miller und Spady über Chinolin-(Py)-α-Acrylsäure Chloral einwirken und erhielten so das ω-Trichlor-α-oxy-propylpyridin:



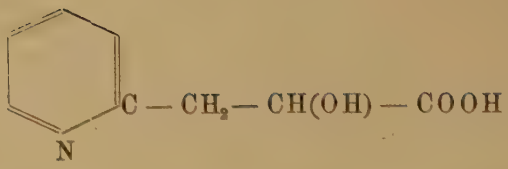
$$C - CH_2 \cdot CHOH - C \cdot Cl_3$$

N

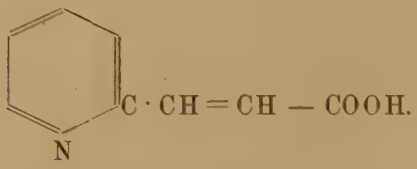
woraus sie durch kohlensaures Natron neben der Pyridyl-α-Milchsäure

---

[1]) Ber. 18, 1646.
[2]) Ber. 18, 3405.
[3]) Ber. 21, 1425.
[4]) Ber. 22, 266.
[5]) Ber. 20, 1593; 23, 219; Annalen 265, 208.



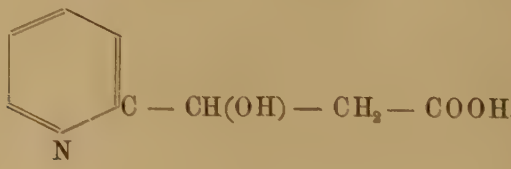
durch Wasseraustritt aus derselben auch die α-Pyridylacrylsäure erhielten.



Diese addiert als ungesättigte Verbindung Bromwasserstoff, und das Bromprodukt:

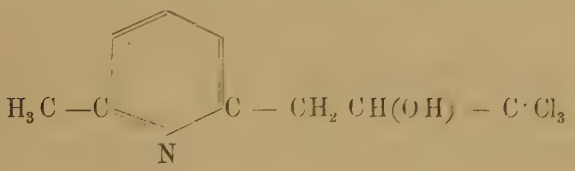
$$C_5H_4N - CHBr \cdot CH_2 - COOH$$

lässt sein Brom leicht gegen die Hydroxylgruppe austauschen, wodurch die der Pyridyl-α-Milchsäure isomere Pyridyl-β-Milchsäure entsteht:



Wie schon erwähnt sind nur in α-Stellung alkylierte Pyridinderivate befähigt, Kondensationsprodukte mit Aldehyden zu geben und vielfache Versuche in β- und γ-Stellung substituierte zu kondensieren sind erfolglos geblieben. Dieses Verhalten ist benutzt worden um z. B. β-Picolin von den letzten Spuren von α-Picolin zu trennen. So ergiebt auch des Rohpyridin direkt mit Aldehyden kondensiert nur Reaktionsprodukte mit den darin enthaltenen α-alkylierten Pyridinbasen.

Einhorn und Gilbody[1]), welche in dieser Weise Gemenge roher Pyridine, die aus den Destillationsprodukten der in Messel bei Darmstadt vorkommenden bituminösen Schiefer abgeschieden waren, direkt mit Chloral behandelten erhielten das α-Picolinchloral und $\alpha\alpha_1$ Lutidinchloral:



bei welchem jedoch nur die eine Methylgruppe mit dem Aldehyd vereinigt ist.

Es gelang nicht, dieses Kondensationsprodukt mit noch einem Molekül Chloral zu verbinden. Analog der Pyridyl-α-Milchsäure erhielten sie beim Verseifen mit kohlensauren Alkalien hingegen leicht die $\alpha\alpha_1$-Picolyl-α-Milchsäure:

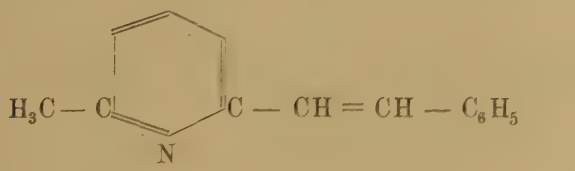
$$CH_3 \cdot C_5H_3N \cdot CH_2CH(OH) \cdot COOH$$

und beim Kochen mit alkoholischem Kali die $\alpha\alpha_1$-Picolylacrylsäure:

$$CH_3 \cdot C_5H_3N \cdot CH = CH \cdot COOH.$$

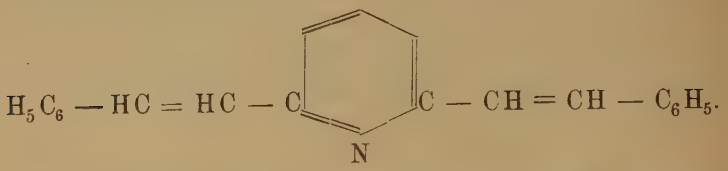
Doch sind auch Fälle bekannt, wo bei in α- und α_1-Stellung alkylierten Pyridinen beide Alkylgruppen an der Reaktion beteiligt sind.

So kondensierte Schuster[2]) $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-Pyridin mit Benzaldehyd und erhielt ausser dem Benzyliden-α-$\acute{\alpha}_1$-Dimethyl-Pyridin:



[1]) Ber. 26, 1414.
[2]) Ber. 25, 2398,

auch das Dibenzyliden-α-α_1-Dimethyl-Pyridin:



Dagegen erhielt Dubke[1]), welcher s-Trimethyl-Pyridin mit Benzaldehyd kondensierte, wieder nur einmaligen Eintritt von „Benzyliden“ unter Bildung von α_1-γ-Dimethyl-α-Stilbazol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C_5H_2N - CH = CH - C_6H_5,$$

welches er nach der Ladenburgschen Methode zum Stilbazolin reduzieren konnte.

Obwohl er jedoch zur leichteren Entziehung von Wasser bei der Kondensation Chlorzink angewandt hatte, erhielt er neben dem Stilbazol noch ein aldolartiges Produkt, das α_1-γ-Dimethylpyridyl-α-Methylin-Phenyl-Alkin:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C_5H_2N - CH_2 - CH\,(CH) - C_6H_5.$$

Die Bezeichnung Stilbazol rührt von Baurath[2]) her, welcher α-Picolin mit Benzaldehyd kondensierte durch Erhitzen auf 220—225° unter Zusatz von Chlorzink. Das erhaltene Produkt

$$C_5H_4N - CH = CH - C_6H_5$$

nannte er α-Stilbazol, das daraus durch Reduktion nach Ladenburg erhaltene α-Stilbazolin:

$$C_5H_{10}N - CH_2 - CH_2 \cdot C_6H_5.$$

---

[1]) Ber. 27, 79.
[2]) Ber. 21, 818.

Das der Bildung des Stilbazols voraufgehende aldolartige Produkt stellte in jüngster Zeit Roth[1]) dar, indem er Benzaldehyd und α-Picolin mit Wasser auf nur 135° erhitzte. Er erhielt das α-Picolyl-Alkin:

$$C_5H_4N - CH_2 - CH(OH) - C_6H_5.$$

Das Methylstilbazol, welches von Bachér[2]) dargestellt wurde, ist im Gegensatz zum α-Stilbazol ein flüssiger Körper; es entsteht bei der Kondensation von α-γ-Lutidin mit Benzaldehyd.

Die Bezeichnung Alkin rührt von Ladenburg[3]) her, welcher sich besonders um die Synthese sauerstoffhaltiger Pyridinbasen verdient gemacht hat.

Die meisten Kondensationen von Pyridinbasen mit Aldehyden wurden von ihm und seinen Schülern ausgeführt, von denen auch die zuletzt erwähnten Arbeiten stammen.

Ladenburg[4]) wählte zunächst die Bezeichnung Alkamine und verstand darunter tertiäre, sauerstoffhaltige Basen, die neben den Eigenschaften des Ammoniaks noch die der Alkohole zeigen, z. B. in salzsaurer Lösung ätherificiert werden können. Der Name Alkamin wurde dann in Alkin verkürzt und auf alle Amine mit Carbinolgruppen ausgedehnt.

So erhielt Ladenburg[5]) aus α-Picolin und Formaldehyd das α-Picolylalkin.

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH.$$

und aus α-Picolin und Acetaldehyd das α-Picolyl-methylalkin

$$C_5H_4NCH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3.$$

Durch Wasserabspaltung erhielt er aus diesen Basen das Vinylpyridin:

$$C_5H_4N \cdot CH = CH_2$$

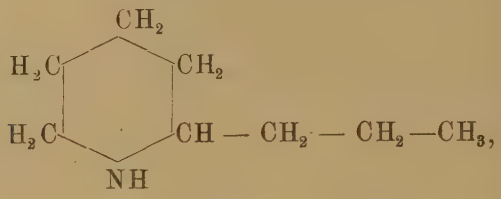
und das Allylpyridin:

$$C_5H_4N \cdot CH = CH - CH_3$$

---

[1]) Ber. 33, 3476.
[2]) Ber. 21. 3072.
[3]) Ber. 14, 1876.
[4]) Ber. 14, 1876
[5]) Ber. 19, 439, 2578; 22, 2583.

Die letztere Base, welche Ladenburg[1]) auch durch Erhitzen von α-Picolin mit Paraldehyd auf 250° erhielt, hat eine besondere Bedeutung erlangt, insofern sie bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol das α-Propylpiperidin oder inaktives Coniin ergiebt:



Bei der Spaltung mit Weinsäure erhält man daraus das d-Coniin.

Auf diese Weise wurde von Ladenburg zuerst ein Alkaloid synthetisch dargestellt.

Schliesslich seien noch einige Arbeiten von Schülern Ladenburgs erwähnt, die in letzter Zeit ausgeführt wurden.

Backe[2]) liess Cuminol auf α-Picolin einwirken und erhielt ein aldolartiges Produkt, das p-Isopropyl-Phenyl-α-Picolyl-Alkin:

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7.$$

Bei stärkerem Erhitzen erhielt er eine ungesättigte Verbindung, des Isopropyl-α-Stilbazol,

$$C_5H_4N \cdot CH = CH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7,$$

welches er mit Natrium und Alkohol zu dem Isopropyl-α-Stilbazolin reduzierte.

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2C_6H_4 \cdot C_3H_7.$$

Castner[3]) kondensierte o-Nitrobenzaldehyd mit Aldehydcollidin, wobei eine hydroxylierte Base entstand, das o-Nitro-Phenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkin:

[1]) Ber. 19, 439, 2578.
[2]) Ber. 34, 1893.
[3]) Ber. 34. 1897,

$$NO_2 \cdot C_6H_4 — CH(OH) — CH_2 \cdot C_5H_3N \cdot C_2H_5.$$

Bei der Reduktion dieser Base mit Zinn und Salzsäure oder mit Eisen und Salzsäure wurde nur die Nitrogruppe in die Amidogruppe umgewandelt, bei der Ladenburgschen Reduktionsmethode wurde der Pyridinkern, doch gleichzeitig auch die Nitrogruppe reduziert unter Bildung einer Base von folgender Konstitution:

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N \cdot C_2H_5.$$

Auch bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Aldehydcollidin erhielt Castner[1]) ein aldolartiges Produkt.

Dehnel[2]) kondensierte α'-Phenyl-α-Methyl-Pyridin mit Benzaldehyd und mit Salicylaldehyd und erhielt in beiden Fällen ungesättigte Basen,nämlich das α'-Phenyl-α-Stilbazol:

$$C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH = CH — C_6H_5$$

und das α'-Phenyl-α-o-Oxystilbazol:

$$C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH = CH \cdot C_6H_4(OH).$$

Die folgende Arbeit liefert einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der Kondensationsprodukte von Pyridinbasen und Aldehyden.

---

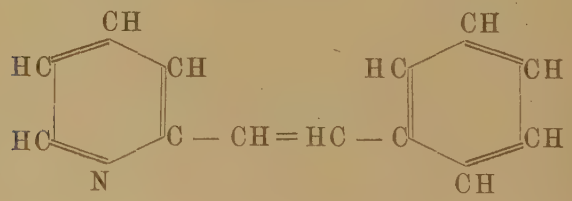
[1]) Ber. 34, 1900.
[2]) Ber. 33, 3494.

Experimenteller Teil.

A. Kondensation des α'-Phenyl-α-Methylpyridins mit o-Nitrobenzaldehyd.

Das von M. Scholtz[1]) synthetisch dargestellte α'-Phenyl-α-Methylpyridin lässt sich mit Aldehyden kondensieren, da es ein in α-Stellung methyliertes Pyridinderivat ist. Ich versuchte die Kondensation zunächst mit o-Nitrobenzaldehyd auszuführen.

Baurath[2]) hatte das durch Einwirkung von Benzaldehyd auf α-Picolin erhaltene Kondensationsprodukt von der Zusammensetzung $C_{13}H_{11}N$ α-Stillbazol genannt. Demselben kommt folgende Konstitution zu:



Bei analogem Verlauf der Reaktion musste ich daher zu einem α'-Phenyl-α-o-Nitrostilbazol gelangen.

Um grössere Mengen der Ausgangsbase zu gewinnen wurde folgendermassen verfahren: Zunächst wurde nach

[1]) Ber. 28, 1726.
[2]) Ber. 21, 818.

Qiehl und Einhorn[1]) das Cinnamylenaceton dargestellt: 80 Teile Aceton werden in 3600 Teilen Wasser gelöst und 40 Teile Zimmtaldehyd zugegeben. Das Ganze wird gut durchgeschüttelt, und sobald sich eine weisse Emulsion gebildet hat mit 40 Teilen einer 10prozentigen Natronlauge versetzt Es wird nun häufig und anhaltend geschüttelt, und sehr bald beginnt sich das Keton abzuscheiden. Nach etwa zwei Tagen ist die Kondensation vollständig beendet. Das Keton stellt einen gelben, krystallinischen Körper dar. Die Bildung geht nach dem Schema vor sich:

$$C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}\overset{\cdots}{O} + H_2 : CH \cdot CO \cdot CH_3.$$

Das Cinnamylenaceton wird alsdann abgesaugt gut abgepresst und nach M. Scholtz[2]) in das Oxim übergeführt: 4 Teile salzsaures Hydroxylamin und 8 Teile krystallisiertes Natriumcarbonat werden in 20 Teilen Wasser gelöst und mit der Lösung von 8 Teilen Cinnamylenaceton in 30 Teilen Alkohol versetzt und das Gemisch gut umgerührt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Oxim aus, und nach einer Stunde hat sich die Mischung in einen gelben Krystallbrei verwandelt. Die Reaktion verläuft folgendermassen:

$$C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot C\overset{\cdots}{O} \cdot CH_3$$

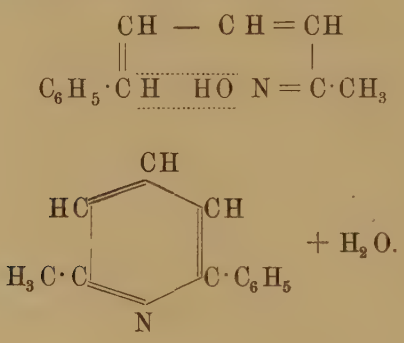
$$\vdash \quad HON\,H_2$$

Cinnamylenacetoxim.

Das Ganze wird nun zur Trockne eingedampft und am zweckmässigstsn nach Müller[3]) aus einem eisernen Rohre destilliert. Die hintere Hälfte des mit einem Korken verschlossenen Rohres wird mit dem Oxim fest angefüllt, die vordere mündet in eine gut gekühlte Vorlage und wird vor Anfang der Destillation bis zur Dunkelrotglut erhitzt. Alsdann rückt man mit den Flammen allmählich mehr nach hinten, so, dass die Dämpfe des Oxims nicht zu schnell den

[1]) Ber. 18, 2320.
[2]) Ber. 28, 1726.
[3]) Inaug.-Diss., Breslau 1901.

vorderen glühenden Teil passieren. In der Vorlage sammelt sich neben Wasser eine schwarze pyridinartig riechende Flüssigkeit, die durch verdünnte Salzsäure bei mässiger Wärme von den Schmieren getrennt wird. Aus der salzsauren Lösung wird mit Kali die Base abgeschieden und mit Aether extrahiert. Nach dem Trocknen mit Kali und dem Abdunsten des Aethers wird der Rückstand bei gewöhnlichem Druck destilliert. Der zwischen 272° bis 276° übergehende Teil enthält hauptsächlich das α'-Phenyl-α-Methylpyridin und wurde ohne weitere Reinigung zu den folgenden Untersuchungen verwendet. Die Bildung der Base geht nach diesem Schema vor sich:

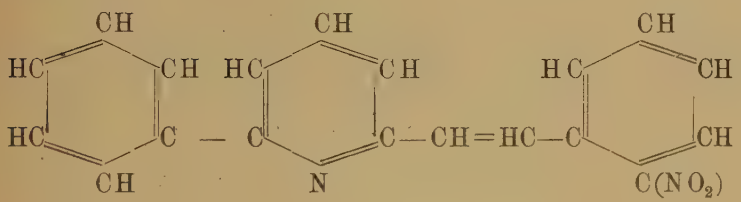


Molekulare Mengen von Base und o-Nitrobenzaldehyd z. B. 10 g Base und 9 g Aldehyd wurden 4 bis 6 Stunden auf 190° im Bombenofen erhitzt. Beim Vermischen tritt Abkühlung ein, beim Oeffnen der Röhren ist kein Ueberdruck bemerkbar. Der Röhreninhalt stellt eine schwarze Schmiere dar. An den Wänden des Rohres haften einzelne Wassertröpfchen, ein Zeichen, dass die Reaktion unter Wasseraustritt vor sich gegangen ist. Der Röhreninhalt wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und der unverbrauchte Aldehyd durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben. Der gelbgefärbte Kolbeninhalt wird von den vorhandenen Schmieren abgegossen, worauf sich beim Erkalten der Lösung das salzsaure Salz des Reaktionsproduktes in langen, haar-

förmigen, gelben Krystallen abscheidet, die schliesslich das ganze Gefäss wie ein dichter Filz erfüllen. Die Schmieren werden des öfteren mit verdünnter Salsäure ausgekocht, da sich auf diese Weise noch eine nennenswerte Menge an salzsaurem Salz gewinnen lässt. Nach dem Kochen m Tierkohle und mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter heisser Salzsäure wird das Salz in Wasser aufgeschlämm und durch Natronlauge die Base abgeschieden. Sie wird mit Aether aufgenommen nnd stellt nach dem Verdunsten des letzteren aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisiert breite gelbe Nadeln oder Blättchen dar, die bei 62° schmelzen. Die so erhaltene Base stellt das

α'-Phenyl-α-o-Nitrostilbazol

dar.



Die Base ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1887 g Substanz ergaben
0,5194 g CO_2 und 0,0765 g H_2O

II. 0,2553 g Substanz ergaben
bei 17,5° und 758,4 mm Druck
20,6 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{19}H_{14}N_2O_2$

	Berechnet.	Gefunden.
% C	75,49	75,08
% H	4,64	4,54
% N	9,27	9,38

Salzsaures-α'-Phenyl-α-o-Nitrostilbazol.

$C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH:CHC_6H_4 \cdot (NO_2) \cdot HCl.$

Das salzsaure Salz der Base wird erhalten durch Auflösen der Base in heissem Alkohol und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure. Beim Erkalten scheidet es sich in haarförmigen, citronengelben Krystallen ab, die sich beim Stehenlassen im Exiccator fast weiss färben. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol und heisser verdünnter Salzsäure. Bei einem Versuche, es aus nicht angesäuertem Wasser umzukrystallisieren wurde es als gelbes Oel erhalten. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 186° bis 187°. Das Oeligwerden der Krystalle dieses, sowie auch der weiterhin beschriebenen salzsauren Salze, trat mehr oder weniger ein, wenn die aus verdünnter Salzsäure erhaltenen festen Krystalle nach dem Absaugen mit nicht angesäuertem Wasser gewaschen wurden.

Analyse für $C_{19}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$
0,2565 g Substanz ergaben
0,6320 g CO_2 und
0,1085 g H_2O

	Berechnet.	Gefunden.
% C	67,35	67,21
% H	4,43	4,73

Bromwasserstoffsaures α'-Phenyl-α-oNitrostilbazol.

$C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot HBr.$

Das Salz wird durch Anwendung von verdünnter Bromwasserstoffsäure wie das salzsaure Salz dargestellt und zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie dieses. Es bildet ebenfalls haarförmige gelbe Krystalle, die schliesslich einen dichten festen Filz bilden. Zu Anfang der Krystallisation schiessen die Krystalle in kugelförmigen Gebilden auseinander. Das Salz wird aus verdünntem Alkohol unter Znsatz von etwas Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert und schmilzt bei 238°,

Die Analyse ergab für $C_{19}H_{14}N_2O_2HBr$

0,2712 g Substanz lieferten
0,5902 g CO_2 und
0,1018 g H_2O

	Berechnet:	Gefunden:
% C	59,53	59,36
% H	3,91	4,2

Golddoppelsalz.

$(C_{19}H_{14}N_2O_2HCl)_2AuCl_3 + 2H_2O$.

Die heisse alkoholische Lösung des salzsauren Salzes der Base wird mit Goldchlorid versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das Golddoppelsalz in kleinen goldgelben Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 126° schmelzen. Die Goldbestimmungen lieferten stets unter 20 % Gold, während ein normales Salz von der Formel $C_{19}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ 30,68 % verlangt. Es wurde daher bei der Darstellung des Salzes überschüssiges Goldchlorid zugesetzt und beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure auch noch Goldchlorid zugegeben. Es krystallisierte wiederum ein vollkommen einheitlicher Körper in gelben Nädelchen aus, die undeutlich bei 126° schmelzen und Krystallwasser enthalten. Sie sind leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Die Analyse stimmt auf ein Golddoppelsalz, bei welchem zwei salzsaure Salze auf ein Goldchlorid kommen, und das mit zwei Molekülen Krystallwasser krystallisiert.

Analyse für $(C_{19}H_{14}N_2O_2HCl)_2AuCl_3 + 2H_2O$.

I. 0,2482 g Substanz vorloren bei 102°
0,0089 g Wasser und ergaben
0,4047 g CO_2 und
0,0744 g H_2O

II. 0,1992 g Substanz ergaben
0,0393 g Au

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	3,54	3,59
% C	44,86	44,48
% H	2,95	3,35
% Au	19,38	19,73

Platindoppelsalz.

$(C_{19}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$

Es wird wie das Golddoppelzalz dargestellt und umkrystallisiert. Es bildet orangerote, kurze Nädelchen, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind und bei 200° schmelzen.

Die Analyse ergiebt für $(C_{19}H_{14}N_2O_2 HCl)_2 PtCl_4$

0,4155 g Substanz ergaben
0,0790 g Pt

	Berechnet:	Gefunden:
% Pt	19,23	19,01

Quecksilberdoppelsalz.

$C_{19}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$

Es wird erhalten durch Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Quecksilberchlorid. Es stellt fast weisse Nadeln dar, die in heissem Alkohol leicht, in Wasser unlöslich sind und bei 219° schmelzen. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schiessen die Nadeln in kugeligen Formen auseinander.

Analyse: $C_{19}H_{14}N_2O_2 HCl \cdot HgCl_2$

0,1645 g Substanz ergaben
0,0621 g HgS

	Berechnet:	Gefunden:
% Hg	32,81	32,54

Einwirkung von Brom auf α'-Phenyl-α-o-Nitrostilbazol.

Da die Base eine doppelte Bindung enthält, so muss sie zwei Atome Brom addieren können, wobei die ungesättigte Verbindung in eine gesättigte übergeht.

$$C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH = CH \cdot C_6H_4(NO_2) + Br_2 =$$
$$C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CHBr - CHBr \cdot C_6H_4(NO_2)$$

Diese Reaktion war beim Stilbazol und den meisten analog konstituierten Basen eingetreten.

Die Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff wird mit der erforderlichen Menge Brom versetzt, welches ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Die Entfärbung ist schwer zu erkennen, da die Lösung der Base selbst stark gelb gefärbt ist. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt das Dibromid als schwach gelbrot gefärbter Körper, der in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether leichter, leicht in Chloroform löslich ist. Aus verdünntem Alkohl umkrystallisiert stellt das Dibromid zarte, weisse Nadeln dar, die sich bei längerer Berührung mit der Luft bräunen. Der Schmelzpunkt liegt bei 145 °.

Analyse für $C_{19}H_{14}N_2O_2Br_2$

0,1562 g Substanz ergaben
0,2838 g CO_2 und
0,0490 g H_2O

	Berechnet:	Gefunden:
% C	49,35	49,56
% H	3,03	3,51

B. Kondensation des α'-Phenyl-α-Methylpyridins mit m-Nitrobenzaldehyd.

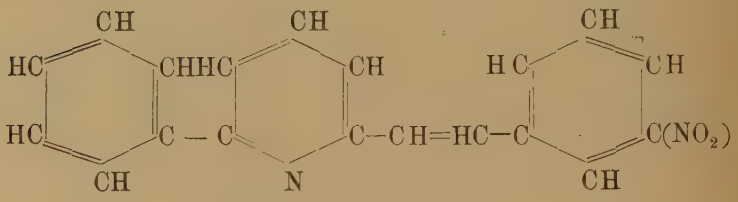
In analoger Weise wie mit o-Nitrobenzaldehyd wurde die Base mit m-Nitrobenzaldehyd kondensiert.

10 g Base und 9 g Aldehyd wurden 8 Stunden im Bombenofen auf 160° unter Zusatz von etwas Zinkchlorid erhitzt. In den Röhren ist beim Oeffnen kein Ueberdruck. Der Röhreninhalt wird mit heisser verdünnter Salzsäure behandelt und aus dem salzsauren Salz nach dem Aufschlämmen in Wasser durch überschüssige Natronlauge die Base abgeschieden. Sie ist unlöslich in Wasser, leichter in heissem

Alkohol, leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Aceton. Aus einem Aether-Alkoholgemisch krystallisiert sie in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 139°. Die Base stellt das

α'-Phenyl-α-m-Nitrostilbazol

dar.



Analyse für $C_{19}H_{14}N_2O_2$

I. 0,1819 g Substanz ergaben
0,5021 g CO_2 und
0,0746 g H_2O
II. 0,2182 g Substanz ergaben
bei 20° und 758 mm Druck 17.6 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
% C	75,49	75,30
% H	4,64	4,59
% N	9,27	9,26

Salzsaures-α'-Phenyl-α-m-Nitrostilbazol.

$C_6H_5 \cdot C_5H_3N CH:CH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot HCl.$

Die Base wird in heissem Alkohol aufgenommen und die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten fällt das salzsaure Salz in feinen blassgelben Nadeln aus, die in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert schmelzen sie undeutlich bei 216°.

Analyse: $C_{19}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl.$
0,1158 g Substanz ergaben
0,2854 g CO_2 und
0,0464 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
% C 67,35	67,23
% H 4,43	4,48

Bromwasserstoffsaures α'-Phenyl-α-m-Nitrostilbazol.

$C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4(NO_2)HBr.$

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert stellt das Salz kleine schwach gelb gefärbte Nädelchen dar, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter löslich sind und bei 263° schmelzen.

Analyse: $C_{19}H_{14}N_2O_2 \cdot HBr.$
0,1294 g Substanz ergaben
0,2836 g CO_2 und
0,0445 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
% C 59,53	59,78
% H 3,91	3,85

Golddoppelsalz.

$C_{19}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Es bildet gelbe Nadeln, die in heissem Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind und bei 178°—179° schmelzen.

Analyse für $C_{19}H_{14}N_2O_2HCl \cdot AuCl_3$
0,1732 g Substanz ergaben
0,0528 g Au

Berechnet.	Gefunden.
% Au 19,23	19,11

Platindoppelsalz.

$(C_{19}H_{14}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$

Beim Versetzen der heissen, alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung, fällt das Doppelsalz bereits in der Wärme als orangefarbener Niederschlag aus. Es ist schwer löslich in Alkohol und Wasser und

wird aus viel verdünntem Alkohol umkrystallisiert und stellt kleine gelbe Nädelchen dar, die bei 262° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: $(C_{19}H_{14}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$

0,4023 g Substanz ergaben
0,0769 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
% Pt	19,23	19,11

Einwirkung von Brom auf α'-Phenyl-α-m-Nitrostilbazol.

Brom wirkt in derselben Weise auf die Base ein wie auf die o-Base. Das Dibromid wird hier ebenfalls wie schon vorher beschrieben dargestellt. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt es als ein weisser Körper, der auch in heissem Alkohol schwer löslich ist. Er wird in viel heissem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten fällt das Dibromid in feinen weissen Nädelchen aus, die bei 189° glatt schmelzen.

Analyse für $C_{19}H_{14}N_2O_2Br_2$.

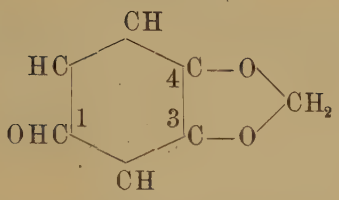
0,1241 g Substanz ergaben
0,2231 g CO_2 und
0,0390 g H_2O

	Berechnet.	Gefunden.
% C	49,35	49,04
% H	3,03	3,51

Bei längerem Liegenlassen an der Luft bräunt sich der Körper ebenfalls.

C. **Kondensation des α'-Phenyl-α-Methylpyridins mit Piperonal.**

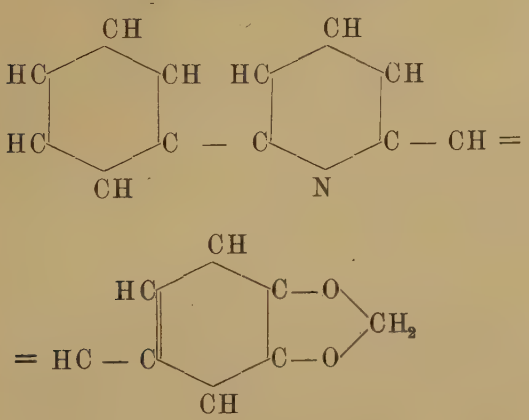
In derselben Weise wie vorher wurde noch die Einwirkung der Base auf Piperonal



den Methylenäther des Protocatechu-Aldehyds untersucht.

Molekulare Mengen von Base und Aldehyd und zwar 10 g Base und 9 g Aldehyd wurden 8 Stunden im Bombenofen auf 250° erhitzt. Der Röhreninhalt wird wie vorher verarbeitet, unverbrauchtes Piperonal wird durch Destillation mit Wasserdampf aus der Lösung des salzsauren Salzes übergetrieben. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz aus. Es wird abgesaugt aus heissem verdünnten Alkohol unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisiert und in reinem Alkohol in der Kälte aufgenommen. Diese Lösung wird gerade mit Natronlauge alkalisch gemacht, worauf die Base krystallinisch ausfällt. Die so erhaltene Base, das

α'-Phenyl-α-Piperonyl-Alkidin.



stellt aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisiert weisse Nädelchen dar, die in heissem Alkohol, Aether,

Schwefelkohlenstoff leicht, in Wasser unlöslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 155°.

Analyse für: $C_{20}H_{15}NO_2$

I. 0,1543 g Substanz ergaben
0,4520 g CO_2 und
0,0712 g H_2O

II. 0,2247 g Substanz ergaben
bei 18° und 758 mm Druck 8,2 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
% C	79,73	79,91
% H	4,98	5,16
% N	4,65	4,25

Salzsaures α'-Phenyl-α-Piperonyl-Alkidin.

Die Lösung der Base in heissem Alkohol wird mit Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz in gelben Nädelchen aus. Es ist im Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 239°.

$$C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH = CH \cdot C_7H_5O_2 \cdot HCl$$

Analyse für $C_{20}H_{15}NO_2HCl$

0,1398 g Substanz ergaben
0,3627 g CO_2 und
0,0634 g H_2O

	Berechnet:	Gefunden:
% C	71,11	70,77
% H	4,74	5,07

Golddoppelsalz.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchloridlösung, fällt das Goldsalz in schönen gelben Krystallen aus. Bei den Versuchen, es durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein zu erhalten, trat stets Zersetzung ein, so dass eine genaue Goldbestimmung nicht erhalten werden konnte.

Platindoppelsalz.

$(C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH = CH \cdot C_7H_5O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$

Es stellt gelbe Nädelchen dar, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind und bei 242° schmelzen.

Analyse: $(C_{20}.H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$

0,1398 g Substanz ergaben
0,0269 g Pt

Berechnet:	Gefunden:
% Pt 19,27	19,24

Einwirkung von Brom auf α'-Phenyl-α-Piperonyl-Alkidin.

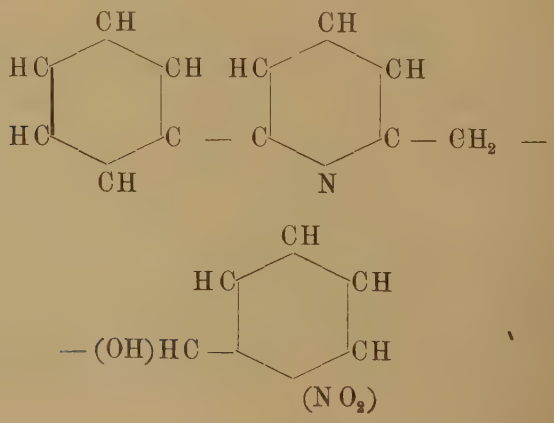
Die Base wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und die nötige Menge Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst zutropfen gelassen. Die Temperatur stieg hierbei um 5°, und es trat Entfärbung ein. Der nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende Rückstand wurde mit heissem verdünntem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten krystallisierten feine, weisse Nädelchen aus, in heissem Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlöslich, die einen Schmelzpunkt von 117° zeigten. Die Verbrennung derselben ergab 62,26% Kohlenstoff und 4,88% Wasserstoff. Das Dibromadditionsprodukt hingegen verlangt nur 52,06% Kohlenstoff und 3,25% Wasserstoff. Tritt aber aus dem Dibromid ein Molekül Bromwasserstoff aus, so erhält man ein Bromprodukt, welches 63,16% Kohlenstoff und 3,68% Wasserstoff erfordert. Die gefundenen Analysenergebnisse stehen diesen Zahlen ziemlich nahe, jedenfalls erheblich näher als denen für das Dibromid. Die Abscheidung von Bromwasserstoffsäure unter ähnlichen Verhältnissen ist schon früher beobachtet worden. So giebt Dubke[1]) einen ganz analogen Fall an. Er liess Benzaldehyd auf s-Trimethylpyridin einwirken und erhielt α'-γ-Dimethyl-α-Stilbazol. Zur Lösung dieses Körpers in Schwefelkohlenstoff liess er tropfenweise die für die Bildung eines Dibromadditionsproduktes erforderliche Menge Brom in Schwefelkohlenstoff zutreten. Der

[1]) Ber. 27,82.

nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs aus Alkohol umkrystallisierte Rückstand stellte weisse Krystalle dar, welche 27,35% Brom enthielten. Das Dibromid erfordert dagegen 43,36% Brom, während bei Austritt eines Moleküls Bromwasserstoff der restierende Körper 27,77% Brom verlangt, eine Zahl die mit der gefundenen ziemlich übereinstimmt. Ich glaube daher annehmen zu können, dass auch in dem hier erwähnten Falle der Austritt von einem Molekül Bromwasserstoff erfolgt. Die ausserordentlich geringe Ausbeute machte jedoch eine genauere Untersuchung unmöglich.

D. Ueber ein aldolartiges Kondensationsprodukt zwischen α'-Phenyl-α-Methylpyridin und o-Nitrobenzaldehyd.

Die bis hierher ausgeführten Kondensationen sind sämmtlich unter Austritt von Wasser erfolgt, es sind also Aldehydkondensationen, die als selbständige Reaktionen erscheinen. Wie jedoch im theoretischen Teil erwähnt wurde, ist die Aldehydkondensation stets als die zweite Phase der Aldolkondensation aufzufassen, d. h. der Bildung der bis jetzt erwähnten ungesättigten Basen ist die Bildung aldolartiger Kondensationsprodukte voraufgegangen. Es liess sich dies bestätigen mit o-Nitrobenzaldehyd, indem bei gelinderem Erwärmen zuerst das aldolartige Produkt entstand. Dieses muss nach den Ausführungen im theoretischen Teil folgende Konstitution besitzen:



Molekulare Mengen von Base und Aldehyd und zwar 10 g Base und 9 g Aldehyd wurden 4 Stunden auf 160° erhitzt, und der Röhreninhalt wie bei der Gewinnung des Stilbazols behandelt. Das gebildete salzsaure Salz stellt im Gegensatz zu dem des α' - Phenyl - α - o - Nitrostilbazols kleine kurze Krystallnädelchen dar und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Farbe der Krystalle ist gelb. Aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert schmilzt das salzsaure Salz bei 182°. Die durch Natronlauge daraus abgeschiedene Base bildet zunächst einen zähen Teig. Derselbe wird in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten fällt die Base als ein gelbes Oel aus, das nach einigen Tagen erstarrt. Aus mässig verdünntem Alkohol krystallisiert sie nun in weissen Nadeln aus, die bei 65° zusammensintern und undeutlich bei 95° schmelzen. Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Aceton. Bei längerem Stehenlassen an der Luft oder im Exsiccator zerfliessen die weissen Krystalle zu einem gelben Oele, in Alkohol lösen sie sich mit gelber Farbe. Die Analyse der lufttrockenen Nadeln stimmt auf ein Alkin, welches mit einem Molekül Wasser krystallisiert, das

α' **Phenyl-α-o-Nitro-Phenyl-Picolyl-Alkin.**

$$C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH_2 — CH(OH) \cdot C_6H_4(NO_2) + H_2O$$

Die Base scheint an der Luft oder im Exsiccator das Krystallwasser abzugeben, so dass die wasserfreie Base ein gelbes Oel darstellen würde. Eine genaue Krystallwasserbestimmung liess sich jedoch nicht ausführen.

Analyse für $C_{19}H_{16}N_2O_3 + H_2O$

I. 0,1736 g Substanz ergaben
0,4312 g CO_2 und
0,0805 g H_2O

II. 0,2720 g Substanz ergaben
bei 18° und 759,6 mm Druck 19 ccm N

Berechnet:	Gefunden:
% C 67,45	67,75
% H 5,32	5,19
% N 8,28	8,11

Golddoppelsalz.

$C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH_2 \cdot CH(OH)C_6H_4 \cdot (NO_2) \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Es fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes zum Teil als rotbraunes, bald erstarrendes Oel, zum Teil in Nadeln aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in gelben Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 175°.

Analyse: $C_{19}H_{16}N_2O_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$

0,3702 g Substanz verloren bei 102°
0,0108 g Wasser und ergaben
0,1068 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
% H_2O 2,65	2,92
% Pt 29,06	28,85

Platindoppelsalz.

$[C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH_2 \cdot CH(OH)C_6H_4(NO_2) \cdot HCl]_2 PtCl_4$.

Es stellt orangerote Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es mit zwei Molekülen Krystallwasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 156°.

Analyse; $(C_{19}H_{16}N_2O_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$

0,2758 g Substanz vorloren bei 102°
0,0092 g Wasser und ergaben
0,0498 g Pt

Berechnet:	Gefunden:
% H_2O 3,31	3,34
% Pt 17,96	18,06

Lebenslauf

Ich Ernst Thorausch, ev. Konfession, wurde am 6. April 1876 zu Leutmannsdorf im Kreise Schweidnitz geboren, besuchte daselbst bis zu meinem 9. Lebensjahre die Volksschule und dann die Vorschule des Kgl. Realgymnasiums „König Wilhelms-Schule“ in Reichenbach i. Schl. Letztere Anstalt selbst verliess ich Ostern 1896 mit dem Zeugnis der Reife und genügte darauf meiner Militärpflicht beim Grenadierregiment König Friedrich Wilhelm II. (1. Schles.) No. 10. Ich widmete mich dem Studium der Naturwissenschaften an den Universitäten Breslau bis Ostern 1898, München bis Michaelis 1899, kehrte nach Breslau zurück und bin seit 1. Januar 1901 Assistent am chemischen Institut der Universität bei Herrn Geheimrat Ladenburg. Das Verbandsexamen bestand ich am 26. Februar 1900, das Examen rigorosum am 17. Februar 1902. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Abegg, v. Baeyer, F. Cohn, Frech, Groth, Heydweiller, Hilger, Hintze, Hofmann, Küster, Ladenburg, Loew, O. E. Meyer, Milch, Muthmann, Scholtz, Thiele, Willstädter.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen

1. Die Einführung von Partialvalenzen ist unzweckmässig.
2. Die Existenz eines dreiwertigen Kohlenstoffatoms ist auch durch die neuesten Untersuchungen noch nicht erwiesen.
3. Bei Aufstellung eines neuen Gesteinstypus ist die chemische Charakteristik besonders hervorzuheben.